

COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

Publication number: JP2002275642

Publication date: 2002-09-25

Inventor: YAMAMOTO MASATO; HARUTA YASUHIKO; AKUI JUN; ISOZAKI OSAMU

Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

Classification:

- International: B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/07; C23C22/36; C23C28/00; C09D185/00; B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/05; C23C28/00; C09D185/00; (IPC1-7): C23C22/07; B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/36; C23C28/00

- European:

Application number: JP20010074919 20010315

Priority number(s): JP20010074919 20010315

Report a data error here

Abstract of JP2002275642

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a coated steel sheet which is subjected to rust preventive treatment with a chrome-free substrate treating agent to take place of chromic acid treatment and phosphate treatment and has excellent corrosion resistance. SOLUTION: This coated steel sheet having the excellent corrosion resistance is obtained by forming a film consisting of the substrate treating agent containing (A) an aqueous liquid containing at least one kind of a titanium compound selected from a hydrolyzable titanium compound, a low condensate of the hydrolyzable titanium compound, titanium hydroxide and a low condensate of the titanium hydroxide (B) at least one kind of a compound selected from a phosphonic acid-base compound, metal hydrofluoric acid and a metallic hydrofluoride and (C) an aqueous organic high-molecular compound stable at a pH <=7 on the surface of a substrate metallic material and forming a finish coating film through or without through a primer coating film on the surface treated film.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物3

【添付書類】



刊行物3

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-275642
(P2002-275642A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(31) Int. Cl.	識別番号	F I	F-コード (参考)
C 23 C 22/07		C 23 C 22/07	4 D 0 7 5
B 05 D 1/38		B 05 D 1/38	Z 4 F 1 0 0
	7/14		J 4 J 0 3 8
B 32 B 15/06		B 32 B 15/06	G 4 K 0 2 6
C 08 D 5/00		C 08 D 5/00	Z 4 K 0 4 4

審査請求 未請求 審査請求の款は O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-74819 (P2001-74819)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 00001408

関西ベイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町32番1号

(72) 発明者 山本 真人

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ベイント株式会社内

(73) 発明者 栗田 泰彦

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ベイント株式会社内

(72) 発明者 河久井 潤

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ベイント株式会社内

最終頁に続く

(34) 【発明の名称】 耐食性に優れた塗膜形成

(57) 【要約】

【課題】 クロム酸処理、リン酸処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した耐食性に優れた塗膜形成を提供すること。

【解決手段】 下地金属材料の表面に、(A) 加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B) リン酸系化合物、金属亜酸化水素酸及び金属亜酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C) PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該表面処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた塗膜形成。

特開 2002-275642

(2)

2

【請求項の範囲】

【請求項1】 下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低重合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低重合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属昇化水素酸及び金属昇化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該下地処理剤膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた塗装膜板。

【請求項2】 水性液(A)が、酸化チタンの存在下で、加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低重合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(A-1)であることを特徴とする請求項1に記載の塗装膜板。

【請求項3】 水性液(A)が、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の塗装膜板。

【請求項4】 加水分解性チタン化合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装膜板。

【請求項5】 加水分解性チタン化合物低重合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーの低重合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装膜板。

【請求項6】 加水分解性チタン化合物が、一般式T1(OR)_n（式中、Rは同一もしくは異なる炭素数1〜5のアルキル基を示す）であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の塗装膜板。

【請求項7】 上記低重合物が、重合度2〜30であることを特徴とする請求項1、2又は5に記載の塗装膜板。

【請求項8】 チタン化合物と過酸化水素水との配合割合が、チタン化合物10重量部に対して過酸化水素が0.1〜100重量部であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装膜板。

【請求項9】 化合物(B)が、リン酸、メタリン酸、縮合リン酸、縮合メタリン酸、リン酸塩、メタリン酸塩、縮合リン酸塩、縮合メタリン酸塩、[ジルコニウム水素酸]、チタン昇化水素酸、珪素昇化水素酸、ジルコニウム昇化水素酸、チタン昇化塩、珪素昇化塩から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗装膜板。

【請求項10】 化合物(B)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して1〜400重量部であることを特徴とする請求項1又は9に記載の塗装膜板。

【請求項11】 水性有機高分子化合物(C)が、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアルキレングリコール系樹脂、オレフィンカーボラン樹脂系樹脂の少なくとも1種の樹脂から選ばれる水性有機高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗装膜板。

【請求項12】 水性有機高分子化合物(C)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して10〜2,000重量部であることを特徴とする請求項1又は11に記載の塗装膜板。

【請求項13】 下地処理剤が、PH1〜7の水性液であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項に記載の塗装膜板。

【請求項14】 下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低重合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低重合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属昇化水素酸及び金属昇化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤を乾燥膜厚が0.001〜10μmとなるように塗布、乾燥させた後、該下地処理剤膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成させる耐食性に優れた塗装膜板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 クロム酸処理、リン酸塩処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による耐腐処理を施した、耐食性に優れた塗装膜板に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 従来、冷熱腐蝕、亜鉛めっき鋼板、アルミニウム鋼板等の金属材料への表面処理として、クロム酸塩処理及びリン酸塩処理が一般に行われているが、クロムの毒性が問題になっている。クロム酸塩処理は、処理工程でのクロム酸塩とヒュームの排気の問題、排水処理設備に多大の費用を要すること、さらには化学処理設備からのクロム酸の漏出による問題などがある。また6価クロム化合物は、IARC(International Agency for Research on Cancer)を初めとして多くの公約機関が人体に対する発癌性物質に指定しており極めて有害な物質である。

【0003】 またリン酸塩処理では、リン酸塩処理後、通常、クロム酸によるリンス処理を行うためクロム処理の問題があるとともに、リン酸塩処理剤中の反応促進剤、金属イオンなどの排水処理、被処理金属からの金属イオンの抽出によるスラッジ処理の問題がある。

【0004】 クロム酸塩処理やリン酸塩処理以外の処理方法としては、(1)亜硫酸アルミニウムを含有する

3

水溶液で処理した後、150～550℃の温度で加熱する表面処理方法（特開昭53-28977号公報参照）、（2）タンニンを含有する水溶液で処理する方法（特開昭51-71233号公報参照）などが提案され、また、（3）亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族カルボン酸、界面活性剤等による処理方法もしくはこれらを組合せた処理方法が行われている。

【0005】しかしながら、（1）の方法は、この上に塗料を塗布する場合、塗料の密着性が十分でなく、また、（2）の方法は、耐食性が劣り、（3）の方法は、いずれも高温多湿の雰囲気中に腐蝕された場合の耐食性が劣るといえる問題がある。

【0006】また、膜厚数 μm 以下の薄層の被膜を有する亜鉛系鋼板として、特開昭58-224174号公報、特開昭60-50179号公報、特開昭60-50180号公報などには、亜鉛系めっき鋼板を基材とし、これにクロメート被膜を形成し、さらにこの上に塗上層として有機重合シレート被膜を形成した防錆鋼板が知られており、このものは、加工性及び耐食性に優れた性能を有する。しかしながら、この防錆鋼板はクロメート被膜を有するため、腐食したと同様にクロメートイオンによる安全衛生の問題があった。また、この防錆鋼板からクロメート被膜を除いた鋼板では、いまだ耐食性が十分ではない。

【0007】また、リン酸塩処理は皮膜形成に即ちしなかったリン酸化合物がスラッジとして皮膜し、このスラッジを産業廃棄物として処理する必要がある、環境対策および産業処理コスト等の問題がある。

【0008】本発明の目的は、クロム酸処理、リン酸塩処理に代わるクロムフリーの地下処理剤による防錆処理を施した、耐食性に優れた塗装鋼板を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、金属腐防剤として、特定のタンを含む水性液、リン酸系化合物、金属腐化に寄与度及び金属腐化水素酸度から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び水性有機高分子化合物を配合した地下処理剤を用いてなる塗装鋼板が上記目的を達成するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】かくして本発明によれば、下地金属材料の表面に、（A）加水分解性タン化合物、加水分解性タン化合物低級縮合物、水酸化タン及び水酸化タン低級縮合物から選ばれる少なくとも1種のタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるタンを含む水性液、（B）リン酸系化合物、金属腐化水素酸度及び金属腐化水素酸度から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び（C） PH7 以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする地下処理剤による皮膜が形成され、該地下処理剤による下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されたものである耐食性に優れた塗

3)

特願2002-275642

4

装鋼板が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の塗装鋼板は、下地金属材料の表面に、クロム酸処理又はリン酸塩処理の代わりに、特定の地下処理剤による地下処理皮膜を形成することにより特徴があり、該地下処理皮膜による下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成することで耐食性に優れた塗装鋼板を得ることができる。

【0012】まず、上記地下処理剤について説明する。

【0013】**地下処理剤**

本発明に用いられる地下処理剤は、タンを含む水性液（A）、リン酸系化合物、金属腐化水素酸度及び金属腐化水素酸度から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）及び水性有機高分子化合物（C）を含有するものである。

【0014】**タンを含む水性液（A）**

地下処理剤に使用されるタンを含む水性液（A）は、加水分解性タン化合物、加水分解性タン化合物低級縮合物、水酸化タン及び水酸化タン低級縮合物から選ばれる少なくとも1種のタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるタンを含む水性液である。酸水溶液としては、上記したものであれば特に制限なしに従来から公知のものを適宜選択して使用することができる。

【0015】上記した加水分解性タン化合物は、タンに直接結合する加水分解性基を有するタン化合物であって、水、水蒸気などの水分と反応することにより水酸化タンを生ずるものである。また、加水分解性タン化合物において、タンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその一部が加水分解された水酸基であってもどちらでも構わない。

【0016】加水分解性基としては、上記した様に水分と反応することにより水酸化タンを生ずるものであれば特に制限されないが、例えば、低級アルコキシル基やチタンと塩を形成する基（例えば、ハロゲン原子（塩素等）、水素原子、硫酸イオン等）が挙げられる。

【0017】加水分解性基として低級アルコキシル基を含有する加水分解性タン化合物としては、特に一般式 $\text{T}(\text{OR})$ 、（式中、 R は同一もしくは異なる炭素数1～5のアルキル基を示す）のトリアルコキシタンが好ましい。炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 iso -プロピル基、 n -ブチル基、 iso -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。

【0018】また、加水分解性基としてタンと塩を形成する基を有する加水分解性タン化合物としては、塩化タン、硫酸タン等が代表的なものとして挙げられる。

【0019】加水分解性タン化合物低級縮合物は、上記した加水分解性タン化合物同士の間で縮合したものである。低級縮合物は、タンに結合する基の全てが加水分解性基

50

(4)

特開 2002-275642

5

であつてもどちらでも構わない。

【0020】また、塩化チタンや硫酸チタン等の水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液との反応により得られるオルトチタン酸（水酸化チタンゲル）も低凝縮物として使用できる。

【0021】上記した加水分解性チタン化合物低凝縮物又は水酸化チタン低凝縮物における濃度は、2〜30の化合物が使用可能で、特に濃度2〜10の範囲内のものを使用することが好ましい水性液（A）としては、上記したチタン化合物と過酸化水素水とを反応させることにより得られるチタンを含む水性液であれば、従来から公知のものを特に制限なしに使用することができる。具体的には下記のもの挙げることができる。

【0022】①含水酸化チタンのゲルあるいはゾルに過酸化水素水を添加して得られるチタニウム過酸化水素錯体あるいはチタン酸（ペルオキシチタン水合物）水溶液（特開第63-35419号及び特開平1-224220号公報参照）。

【0023】②塩化チタンや硫酸チタン水溶液と塩基性溶液から製造した水酸化チタンゲルに過酸化水素水を用いて、合成すること得られるチタニア膜形成用液体（特開平9-71418号及び特開平10-67516号公報参照）。

【0024】また、上記したチタニア膜形成用液体において、チタンと塩を形成する基を有する塩化チタンや硫酸チタン水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液とを反応させることによりオルトチタン酸と呼ばれる水酸化チタンゲルを沈殿させる。次いで水を溜めたデカンテーションによって水酸化チタンゲルを分離し、良く水洗し、さらに過酸化水素水を加え、余分な過酸化水素を分解除去することにより、黄色透明粘性液体を得ることができる。

【0025】上記、沈殿した部オルトチタン酸はOH同志の重合や水素結合によって高分子化したゲル状態にあり、このままではチタンを含む水性液としては使用できない。このゲルに過酸化水素水を添加するとOHの一部が過酸化状態になりペルオキシチタン酸イオンとして溶解、あるいは、高分子種が低分子に分解された一種のゾル状態になり、余分な過酸化水素は水と酸素になって分解し、無残物形成用のチタンを含む水性液として使用できるようにする。

【0026】このゾルはチタン原子以外に酸素原子と水素原子しか含まないので、乾燥や焼成によって酸化チタンに変化する場合、水と酸素しか発生しないため、ゾルゲル法や溶融法等の熱分解に必要な酸素成分やハロゲン成分の除去が必要でなく、従来より低温でも比較的低密度の高い結晶性の酸化チタン膜を作成することができる。

【0027】③塩化チタンや硫酸チタンの無機チタン化合物水溶液に過酸化水素を加えてペルオキシチタン水合物を形成させ、これに塩基性物質を添加して得られた溶液を放置もしくは加熱することによってペルオキシチタ

6

ン水合物重合体の沈殿物を形成させた後、少なくともチタン含有原料溶液に由来する水以外の溶剤成分を除去し、さらに過酸化水素を作用させて得られるチタン酸化物形成用溶液（特開2000-247636号及び特開2000-247639号公報参照）。

【0028】本発明で使用する水性液（A）は、上記公知の方法で得られるチタンを含む水性液を用いることができるが、さらに、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造する方法により得られるチタンを含む水性液を用いることができる。該チタン化合物としては、前記一般式T1（OR）_n（式中、Rは同一もしくは異なる炭素数1〜5のアルキル基を示す）で表される加水分解して水酸基になる基を含有する加水分解性チタン化合物やその加水分解性チタン化合物低凝縮物を使用することが好ましい。

【0029】加水分解性チタン化合物及び/又はその低凝縮物（以下、これらのものを単に「加水分解性チタン化合物a」と略す）と過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物a 10重量部に対して過酸化水素重量で0.1〜100重量部、特に1〜20重量部の範囲が好ましい。過酸化水素重量で0.1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく白濁液現してしまう。一方、100重量部を超えると反応後の過酸化水素が残存し易く貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0030】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3〜30重量%の範囲内であることが取り扱いやすく、塗液作製性に際する生成物の固形分が点で好ましい。

【0031】また、加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1〜70℃の範囲内で1分〜20時間反応させることにより製造できる。

【0032】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）は、加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させることにより、加水分解性チタン化合物が水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に反応するものと観察され、この加水分解反応及び過酸化水素による反応が同時に起こることにより得られるものであり、室温域で安定性が極めて高く長期の保存に耐えるキレート液を生成する。従来の製造で用いられる水酸化チタンゲルはTi-O-Ti結合により閉じられた三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に関し本質的に異なる。

【0033】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレーブ処理を行うと結晶化した酸化チタンの微粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に結晶化の結晶化が進まない。このようにして製造さ

50

特開2002-275642

れた酸化チタン分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10nm以下、好ましくは1nm～5nmの範囲である。また、分散液の外観は半透明状のものである。超微粒子径が10nmより大きくなると遮光性が低下(1μm以上でワレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様地使用することができる。

【0034】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、銅板材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた顔料な酸化チタン膜を形成できる。

【0035】加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0036】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、上記した温度により水蒸気を若干含む非晶質(アモルファス)の酸化チタン膜を形成する。

【0037】また、80℃以上の加熱処理をした酸化チタン分散液は塗布するだけで結晶性の酸化チタン膜が形成できるため、加熱処理をできない材料のコーティング剤として有用である。

【0038】本発明において、水性液(A)として、さらに、酸化チタンゾルの存在下で、上記と同様の加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(以下、「水性液(A-1)」と略す)を使用することができる。加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物(加水分解性チタン化合物a)としては、上記した一般式T1(OR)₄(式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1～5のアルキル基を示す)で表される加水分解して水酸基になる化合物を含むチタンゾル、チタンゾル、チタン化合物低縮合物、チタン化合物低縮合物と使用することが好ましい。

【0039】上記した酸化チタンゾルは、無定型チタニア、アナターズ型チタニア微粒子が水(必要に応じて、例えば、アルコール系、アルコールエーテル系等の水性有機溶剤を含む)にも溶けない)に分散したゾルである。

【0040】上記した酸化チタンゾルとしては従来から公知のものを使用することができる。酸化チタンゾルとしては、例えば、(1)硫酸チタンや硫酸チタニルなどのチタン溶液を加水分解して得られるもの、(2)チタンゾルコロイド等の有機チタン化合物を加水分解して得られるもの、(3)四塩化チタン等のハロゲン化チタン溶液を加水分解又は中和して得られるもの等の酸化チタン微細粒子を水に分散した無定型チタンゾルや硫酸チタン微細粒子を構成してアナターズ型チタン微粒子としこのものを水に分散したものを使用することができる。無定型チタニアの形成は少なくともアナターゼの結晶化温度以上の温度、例えば、400℃～500℃以上の温度で焼成すれば、無定型チタニアをアナターゼ型チ

タニアに変換させることができる。硫酸チタンの水性ゾルとして、例えば、TKS-20(テイカ(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形、平均粒子径6nm)、TA-1S(日産化学(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)、STS-11(石原産業(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)等が挙げられる。

【0041】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させるために使用する際の上記酸化チタンゾルとチタン過酸化水素反応物との重量比率は1/99～99/1、好ましくは約10/90～90/10範囲である。重量比率が1/99未満になると安定性、光反応性等酸化チタンゾルを添加した効果が見られず、99/1を超えると遮光性が劣るので好ましくない。

【0042】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物a10重量部に対して過酸化水素液が0.1～100重量部、特に1～20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素液で0.1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく目濁り懸してしまふ。一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が腐食し易く貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0043】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3～30重量%の範囲内であることが取り扱やすくて、塗膜作業者に誤差を生じない範囲の点で好ましい。

【0044】また、水性液(A-1)は、酸化チタンゾルの存在下で加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1～70℃の範囲内で10分～20時間反応させることにより製造できる。

【0045】水性液(A-1)は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応させることにより、加水分解性チタン化合物aが水で加水分解されて水酸基を含むチタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基を含むチタン化合物に配位するものと推察される。この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時に起こることにより得られたものであり、塗膜中で安定性が極めて高く長寿命の保存に耐えるキレート液を生成する。従来の製造法で用いられる水酸化チタンゾルは1～0.01%結合により部分に三次元化しており、このゾルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に著しく異なる。また、酸化チタンゾルを使用することにより、合成時に一部縮合反応が起きて塗膜するのを防ぐようにする。その理由は縮合反応物に酸化チタンゾルの表面に吸着され、溶媒状態での高分子化を防ぐためと考えられる。

【0046】また、チタンを含む水性液(A-1)を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレープ処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造された酸化チタン

特開 2002-275642

(5)

10

分散液は、酸化チタン顔料粒子の粒子径が10 nm以下、好ましくは1 nm~6 nmの範囲である。また、該分散液の外観は半透明状のものである。該粒子径が10 nmより大きくなると顔料性が低下(1 μm以上でワレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様に使用することができる。

【0047】チタンを含む水性液(A-1)は、鋼板材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

【0048】加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0049】チタンを含む水性液(A-1)は、上記した温度により水酸基を若干含むアナタース型の酸化チタン膜を形成する。

【0050】本発明の水性液(A)としては、中でも加水分解性チタン化合物 α を使用した上記水性液や水性液(A-1)が貯蔵安定性、耐食性などに優れた性能を有するのでこのものを使用することが好ましい。

【0051】上記チタンを含む水性液(A)には、他の原料やソルを必要に応じて添加分散する事も出来る。添加剤としては、市販されている酸化チタンゾル、酸化チタン粉末等、マイカ、タルク、シリカ、バリタ、クレー等が一例として挙げることができる。

【0052】化合物(B)

下地処理剤の(B)成分である化合物は、リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属非水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

【0053】上記リン酸系化合物としては、例えば、亜リン酸、強リン酸、三リン酸、次亜リン酸、次リン酸、トリメタリン酸、二亜リン酸、二リン酸、ピロリン酸、ピロリン酸、メタ亜リン酸、メタリン酸、リン酸(オルトリン酸)、及びリン酸誘導体等のモノリン酸類及びこれらの塩類、トリポリリン酸、テトラリン酸、ヘキサリン酸、及び過リン酸誘導体等のポリリン酸及びこれらの塩類等が挙げられる。これらの化合物は1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。また、上記した塩を形成するアルカリ化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の有機又は無機アルカリ化合物が挙げられる。さらに、リン酸系化合物として水に溶解性のあるものを使用することが好ましい。

【0054】リン酸系化合物としては、特に、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラリン酸ナトリウム、メタリン酸、メタリン酸アンモニウム、ヘキサリン酸ナトリウムなどが、塗布後の貯蔵安定性又は塗膜の防錆性に優れた効果を発揮することから、このものを使用することが好ましい。

【0055】本発明において、上記したチタンを含む水

性液(A)とリン酸系化合物との配合物は、該リン酸系化合物に結合する酸性リン酸基イオンがチタンイオンに配位することにより両者間で錯体構造を形成していると考えられる。

【0056】また、この様な反応は両者の成分を単に混合することにより容易に反応を行うことができ、例えば、常温(20℃)で約5分間~約1時間放置することにより、また混合物を強制的に加熱する場合には、例えば、約30~約70℃で約1分間~約30分間加熱することが出来る。

【0057】上記、金属酸化水素酸及び金属非水素酸塩としては、例えば、ジルコニウム酸化水素酸、チタン非水素酸、遷移性水素酸、ジルコニウム非水素酸、チタン非水素酸、珪酸塩などを挙げることができる。金属非水素酸塩の塩を形成するものとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等が挙げられるが、中でもカリウム、ナトリウムが好ましく、具体例として、ジルコニウム非水素酸ナトリウム、チタン非水素酸ナトリウム、遷移性ナトリウム、遷移性カリウムなどが挙げられる。

【0058】リン酸系化合物、金属非水素酸及び金属非水素酸塩は1種又は2種以上混合して用いることができ、化合物(B)の配合割合は、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して、1~400重量部、特に10~200重量部の範囲が好ましい。

【0059】水性有機高分子化合物(C)

下地処理剤は、上記した成分以外に水性有機高分子化合物(C)が配合される。水性有機高分子化合物(C)はpH7以下で水に溶解もしくは分散した有機酸成分が壊れずに沈降したり、また増粘やゲル化の発現を生じる恐れのない有機高分子化合物(C)自体の水溶性の安定性に優れたものであれば従来から公知のものを使用することができる。

【0060】水性有機高分子化合物(C)は、水溶性、水分散性またはエマルジョン性の形態を有するものを使用することができる。有機高分子化合物を水に水溶性、分散性、エマルジョン化させる方法としては、従来から公知の方法を使用して行うことができる。具体的には、有機高分子化合物として、単独で水溶性や水分散性できる官能基(例えば、水酸基、カルボキシ基、アミノ(イミノ)基、スルフィド基、ホスフィン基などの少なくとも1種)を含有するもの及び必要に応じてそれらの官能基の一部又は全部を、酸性樹脂(カルボキシ基含有樹脂等)であればエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン化合物;アンモニウム水;水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物で中和したもの、または塩基性樹脂(アミノ基含有樹脂等)であれば、酢酸、乳酸等の脂性酸;リン酸等の酸で中和したものなどを使用することができる。

【0061】かかる水性有機高分子化合物(C)として

11

は、例えば、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン-カルボン酸系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリオキシアルキレン鎖を有する樹脂、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。

【0062】上記エポキシ系樹脂としては、エポキシ樹脂にアミンを付加してなるカチオン系エポキシ樹脂；アクリル酸性、ウレタン酸性等の反応性エポキシ樹脂などが好適に使用できる。カチオン系エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ化合物と、1級モノもしくはポリアミン、2級モノもしくはポリアミン、1、2級混合ポリアミンなどとの付加物（例えば米国特許第3984299号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノまたはポリアミンとの付加物（例えば米国特許第4017438号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化反応生成物（例えば特開第59-43613号公報参照）などがあげられる。

【0063】上記エポキシ化合物は、数平均分子量が400～4,000、特に800～2,000の範囲内にあり、かつエポキシ当量が190～2,000、特に400～1,000の範囲内にあるものが適している。そのようなエポキシ化合物は、例えば、ポリフェノール化合物とエビロルとドリンとの反応によって得ることができ、ポリフェノール化合物としては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2、2'-プロパン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1,1'-エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1,1'-イソプロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1,1'-イソブタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2,2'-プロパン、ビス（2-ヒドロキシナフチル）メタン、1,5-ジヒドロキシナフチン、ビス（2,4-ジヒドロキシフェニル）メタン、テトラ（4-ヒドロキシフェニル）-1,1,2,2'-エタン、4,4'-ジヒドロキシベンズエニルホルボン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどがあげられる。

【0064】上記フェノール系樹脂としては、フェノール成分とホルムアルデヒド類とを反応触媒の存在下で加熱して付加、縮合させて得られる高分子化合物を水溶化したものを好適に使用することができる。出発原料である上記フェノール成分としては、2官能性フェノール化合物、3官能性フェノール化合物、4官能性以上のフェノール化合物などを使用することができ、例えば、2官能性フェノール化合物として、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-エチルフェノール、2,3-キシネオール、2,5-キシネオールなど、3官能性フェノール化合物として、フェノール、*m*-クレゾール、*m*-エチルフェノール、3,5-

(7)

特願2002-275642

12

キシネオール、*m*-メトキシフェノールなど、4官能性フェノール化合物として、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどを挙げることができる。これらのフェノール化合物は1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0065】上記アクリル系樹脂としては、例えば、カルボキシ基、アミノ基、水酸基などの親水性基を持つモノマーの単独重合体又は共重合体、親水性基を持つモノマーとその他共重合可能なモノマーとの共重合体などが挙げられる。これらは、乳化重合、懸濁重合又は溶液重合し、必要に応じて、中和、水性化した樹脂または架橋樹脂を生成して得られる樹脂である。

【0066】上記カルボキシ基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸などを挙げることができる。

【0067】含窒素モノマーとしては、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-エーテルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-エーテルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの含窒素アルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等の含窒素アミド類；2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドン、4-ビニルピリジンなどの芳香族含窒素モノマー、4-アクリルアミドなどが挙げられる。

【0068】水酸基含有モノマーとして、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート及びポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物に α -カプロラクトンを誘導重合した化合物などが挙げられる。

【0069】その他モノマーとして、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、イステリル（メタ）アクリ

50

(8)

特開 2002-275642

13

レート等の炭素数 1~24 のアルキル (メタ) アクリレート; スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの化合物は、1種、又は 2 種以上を組合せて使用することができる。本発明において、「(メタ) アクリレート」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味する。

【0070】上記ウレタン系樹脂としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとジイソシアネートからなるポリウレタンを必要に応じてジオール、ジアミン等のような 2 個以上の活性水素を持つ低分子量化食物である鎖伸長剤の存在下で鎖伸長し、水中に安定に分散もしくは溶解させたものを好適に使用でき、公知のものを広く使用できる (例えば特公昭 42-24192 号、特公開 42-24194 号、特公開 42-5118 号、特公開 49-9866 号、特公開 49-33104 号、特公開 50-15027 号、特公開 53-28175 号公報参照)。ポリウレタン樹脂を水中に安定に分散もしくは溶解させる方法としては、例えば下記の方法が利用できる。

【0071】(1) ポリウレタンポリマーの割断又は末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し、自己乳化により水中に分散又は溶解する方法。

【0072】(2) 反応の完結したポリウレタンポリマー又は末端イソシアネート基をオキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、重亜硫酸ソーダ等のブロック剤でブロックしたポリウレタンポリマーを乳化剤と機械的剪断力を用いて強制的に水中に分散する方法。さらに末端イソシアネート基を持つウレタンポリマーを水/乳化剤/剪断剤と混合し機械的剪断力を用いて分散化と高分子量化を同時に進行する方法。

【0073】(3) ポリウレタン主原料のポリオールとしてポリエチレングリコールのとき水溶性ポリオールを使用し、水に可溶なポリウレタンとして水中に分散又は溶解する方法。

【0074】上記ポリウレタン系樹脂には、前述の分散又は溶解方法については単一方法に限定されるものでなく、各々方法によつて得られた混合物も使用できる。

【0075】上記ポリウレタン系樹脂の合成に使用できるジイソシアネートとしては、芳香族、脂環族及び脂肪族のジイソシアネートが挙げられ、具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルネー、4'-ビフェニレンジイソシアネート、p-ネキシレンジイソシアネート、m-ネキシレンジイソシアネート、1,3- (ジイソシアナトメチル) シクロヘキサノ、1,4- (ジイソシアナトメチル) シクロヘキサノ、4,4'-ジイソシアナトシクロヘキサノ、4,4'-メチレンジス (シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-

14

トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルネー、4'-ビフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのうち、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

【0076】上記ポリウレタン系樹脂の市販品としては、ハイドラン HW-330、同 HW-340、同 HW-350 (いずれも大日本インキ化学工業 (株) 製)、スーパーレックス 100、同 150、同 F-343B D (いずれも第一工業製薬 (株) 製) などを挙げることができる。

【0077】上記ポリビニルアルコール樹脂としては、ケン化度 87% 以上のポリビニルアルコールであることが好ましく、なかでもケン化度 98% 以上の、いわゆる完全ケン化ポリビニルアルコールであることが特に好まれる。また数平均分子量が 3,000~100,000 の範囲内にあることが好適である。

【0078】上記ポリオキシアルキレン鎖を有する樹脂としては、ポリオキシエチレン鎖又はポリオキシプロピレン鎖を有するものが好適に使用でき、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、上記ポリオキシエチレン鎖と上記ポリオキシプロピレン鎖とがブロック状に結合したブロック化ポリオキシアルキレングリコールなどを挙げることができる。

【0079】上記オレフィン-カルボン酸系樹脂としては、エチレン、プロピレン等のオレフィンと重合性不飽和カルボン酸との共重合体①、及び該共重合体の分散液に重合性不飽和化合物を加えて乳化重合しさらに分子内架橋してなる樹脂②の 2 種から選ばれた少なくとも 1 種の水分散性又は水溶性樹脂を使用できる。

【0080】上記共重合体①は、オレフィンと (メタ) アクリル酸やマレイン酸等の不飽和カルボン酸との 1 種又は 2 種以上との共重合体である。該共重合体①においては、該不飽和カルボン酸の含有量が 3~60 重量%、好ましくは 3~40 重量% の範囲内であることが適宜であり、共重合体中の樹脂を基性物質で中和することにより水に分散できる。

【0081】上記樹脂②は、共重合体①の水分散液に、重合性不飽和化合物を加えて乳化重合し、さらに分子内架橋してなる架橋樹脂である。該重合性不飽和化合物としては、例えば前記水分散性又は水溶性のアクリル系樹脂の説明で挙げたビニルモノマー類等が挙げられ、1 種又は 2 種以上を適宜選択して使用できる。

【0082】水性有機高分子化合物 (C) の配合割合は、チタンを含む水性液 (A) の固形分 100 重量部に対して 10~2,000 重量部、特に 100~1,000

15

0重量部の範囲内が、安定性、防食性などの点から好ましい。

【0083】下地処理剤は、中性もしくは酸性領域で安定な被体となるので、特にPH1〜7、特に1〜5の範囲が好ましい。

【0084】下地処理剤には、必要に応じて、例えば、上記した成分以外に、増粘剤、界面活性剤、防霉剤、防錆剤（タンニン酸、フィチン酸、ペンソトリアゾールなど）、着色剤、体質調整剤、防錆剤などの顔料などを含有することができる。

【0085】また、下地処理剤には、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等の親水性溶剤で希釈して使用することができる。

【0086】次に、本発明の塗装膜について詳細に説明する。

【0087】塗装膜

本発明の塗装膜に用いられる下地金属材料としては、特に制限されるものではなく、例えば、冷延鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、鉄-亜鉛合金めっき鋼板、ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板（例えば、「ガルバリウム」、「ガルヴァン」という商品名で販売されている合金めっき鋼板）、アルミニウムめっき鋼板、アルミニウム板などを挙げることができる。また、下地金属材料としては通常無処理のものが通しているが、クロム酸処理、リン酸処理、複合酸処理などの化成処理を施したものに使用しても特に問題はない。

【0088】上記下地金属材料の表面に前記下地処理剤を塗布、乾燥させて表面処理皮膜が形成される。

【0089】下地処理剤は、下地金属材料（組立立てられたものであっても構わない）上に、それ自体既知の塗布方法、例えば、浸漬塗布、シャワー塗布、スプレー塗布、ロール塗布、電着塗布などによって塗布することができ、下地処理剤の乾燥条件は、通常、素材到達最高温度が約60〜250℃となる条件で約2秒から約30分間乾燥させることが好適である。

【0090】また、下地処理剤の乾燥被膜厚としては通常、0.001〜10μm、特に0.1〜3μmの範囲が好ましい。0.001μm未満になると、防食性、耐水性などの性能が劣り、一方10μmを超えると、表面処理剤が割れたり加工性が低下したりするので好ましくない。

【0091】上記表面処理皮膜上に下塗り塗膜を介して、又は介さずに上塗り塗膜が被覆される。下塗り塗料、上塗り塗料の種類による制限は特になく、目的に応じて適宜選定すればよい。例えば、塗料組成物は、その形態から溶剤型塗料、水性塗料、粉体型塗料などに、その硬化方式から熱付着硬化塗料、光硬化型塗料、常乾型塗料などに、また、塗料組成物を塗布、乾燥して得

(9)

特願2002-275642

16

られる塗膜の外観から、着色塗料、メタリック塗料、クリヤー塗料などに分類できるがいずれも使用することができ、

【0092】上塗り塗膜は、1コート1ベーク型であってもよいが、2コート1ベーク、2コート2ベーク、3コート1ベーク等既知の方法が利用でき、下塗り塗膜の上に中塗り塗膜を介して上塗り塗膜を形成してもよい。

【0093】さらに、通常の塗装を目的とした上塗り塗料以外に、潤滑性、耐振動性など機能性を有する有機被覆剤を上塗りとして塗布することもできる。

【0094】塗装膜の用途は、建材用、家電用、自動車用、船用など従来塗装膜を使用している用途には、特に制限なく使用でき、下塗り塗料、上塗り塗料の塗膜はその用途、被塗物の形状などによって適宜選定すればよい。例えば、成形されたものに塗装する場合には、スプレー、ハケ、電着等が適しており、また、プレコート塗装鋼板等板状のものに塗装する場合には、ロール塗布、カーテンフロー塗布などが好適に用いられる。

【0095】

【0096】本発明は、上記した構成を有することから以下の効果を生じると考えられる。

【0096】本発明において、上記した構成を有する下地処理剤を、例えば鋼板等の金属材料に塗布、加熱して下地処理被膜を形成することにより、下地処理剤を構成する(B)成分であるリン酸系化合物、金属有機水素酸、金属有機水素酸塩などは金属のエッチング剤として作用し、一方、チタンを含む水素酸(A)と水性有機高分子化合物(C)とにより、素材との密着性に優れ、塩素透過性、水蒸気透過性の小さい皮膜が形成されるものと検測され、極めて高い防食性および耐久性を持つ塗装膜が得られる。

【0097】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【0098】チタン系水素酸の製造

製造例1

四塩化チタン60gを溶媒5ccを蒸留水で500ccとした溶液にアンモニア水(1:9)を滴下し、水酸化チタンを沈殿させた。沈殿物を洗浄後、過酸化水素水30%濃度を10ccに加え加温後、チタンを含む黄色半透明の粘性のある固形分2%のチタン系水素酸(A1)を得た。

【0099】製造例2

テトラiso-プロポキシチタン10部とiso-プロパノール10部の混合物を30%過酸化水素水10部と酸イオン水10部の混合物中に20℃で1時間攪拌して攪拌しながら滴下した。その後25℃で2時間攪拌し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水素酸(A

59

17

(2)を得た。

【0100】製造例3

チタン系水性液(A2)の製造例のテトラiso-プロポキシシタンの代わりにテトラn-プロポキシシタンを使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液(A3)を得た。

【0101】製造例4

チタン系水性液(A2)の製造例のテトラiso-プロポキシシタンの代わりにテトラiso-プロポキシシタンの3量体を使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液(A4)を得た。

【0102】製造例5

チタン系水性液(A2)の製造例において過酸化水素を3倍量用い50℃で1時間かけて滴下しさらに60℃で3時間加熱し固形分2%のチタン系水性液(A5)を得た。

【0103】製造例6

チタン系水性液(A3)を95℃で6時間加熱処理し、白黄色の半透明な固形分2%のチタン系水性液(A6)を得た。

【0104】製造例7

テトラiso-プロポキシシタン10部とiso-プロパノール10部の混合物を、TKS-203(テイカ(株)製、酸化チタンソル)を5部(固形分)、30%過酸化水素水10部、脱イオン水100部の混合物中に10℃で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後10℃で24時間加熱し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A7)を得た。

【0105】アクリル樹脂の製造

製造例8

温度計、攪拌機、冷却器、滴下ロートを備えた1Lの四ツ口フラスコに、インプロビアルコール180部を入れ、窒素置換の後、フラスコ内の温度を85℃に調整し、エチルアクリレート140部、メチルメタクリレート68部、スチレン15部、N-オリーブキシメチルアクリルアミド15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート38部及びアクリル酸24部よりなる重量体割合

(10)

特願2002-275642

18

を、2,2'-アソビス(2,4-ジメチルプロピオニトリル)6部よりなる触媒とともに約2時間を要して滴下する。滴下終了後同温度で、さらに5時間反応を続ける。重合率がほぼ100%、固形分約63%、酸価約67の無色透明な樹脂性液が得られる。この樹脂性液500部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合し、加水後十分に攪拌することによって固形分30%のアクリル樹脂水分散液(C1)を得た。

【0106】アミン変性エポキシ樹脂の製造

製造例9

攪拌装置、冷却器、温度計、液体滴下装置を備えた反応装置に、エポコート1009レジン(シェル化学社製エポキシ樹脂;分子量3,750)1,830g(0.5モル)とメチルイソブチルケトン/キシレン=1/1(重量比)の混合溶媒1,000gを加えた後、煮沸加熱し、均一に溶解した。その後70℃まで冷却し、液体滴下装置に分注したジ(n-プロパノール)アミン70gを30分間を要して滴下した。この間、反応温度を70℃に保持した。滴下終了後120℃で2時間保持し、反応を完了させることにより、固形分66%のアミン変性エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂1,000gに対して88%の硫酸25部を混合し、加水後十分に攪拌することによって、固形分30%のアミン変性エポキシ樹脂水分散液(C2)を得た。

【0107】下地処理剤の製造

下地処理剤S1(実施例例)

2%チタン系水性液(A1)50部、20%ジルコニウム系水素酸5部、30%アクリル樹脂水分散液(C1)10部及び脱イオン水35部を配合して下地処理剤S1を得た。

【0108】下地処理剤S2~S11(実施例例)及び下地処理剤H1~H3(比較例例)並1に示す配合以外は上記下地処理剤S1の製造例と同様にして各下地処理剤を得た。

【0109】

【表1】

10

20

30

(11)

特願2002-275642

19

20

表1(下地塗膜の組成例)

	下地塗膜組成例	塗 料 例										比較例例		
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	M1	M2
下 地 塗 膜	下地塗膜組成例(A)	100	90	80	90	90						100		
	下地塗膜組成例(B)							90						10
	下地塗膜組成例(C)								90					
	下地塗膜組成例(D)									90				
	下地塗膜組成例(E)										90			
	下地塗膜組成例(F)											90		
上 塗 膜	上塗膜組成例(G)	9			2.5	10				9	10		9	
	上塗膜組成例(H)		10		2.5			90						9
	上塗膜組成例(I)			2.5					9					
	上塗膜組成例(J)				10									
	上塗膜組成例(K)					10								
	上塗膜組成例(L)						10							
密 着 性	密着性試験例(M)	10			10					90			90	
	密着性試験例(N)		10			10					90			90
	密着性試験例(O)			10			10					90		90
	密着性試験例(P)				10			10					90	90
	密着性試験例(Q)					10			10					90
	密着性試験例(R)						10			10				90

(注) S1: アクリル系、S2: 411: 塩化ビニル系、S3: 塩化ビニル系、S4: ポリビニルアルコール、S5: 塩化ビニル系、S6: 塩化ビニル系、S7: 塩化ビニル系、S8: 塩化ビニル系、S9: 塩化ビニル系、S10: 塩化ビニル系、S11: 塩化ビニル系、M1: 塩化ビニル系、M2: 塩化ビニル系

【0110】試験塗膜の作成

塗膜方法(1)

実施例1~11及び比較例1~3

板厚0.8mm、片面のめっき付着量 20 g/m^2 の電気亜鉛めっき鋼板を洗剤洗浄後、その上にて表1に示す下地塗膜を乾燥膜厚が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布し、15秒間でPMT(鋼板の最高到達温度)が 100°C となる条件で焼き付けて各試験塗膜を作成した。ついで得られた各試験塗膜上に、コスマー2050(関西ペイント(株)製、商品名、アクリル/シリカ複合樹脂塗液)を乾燥膜厚が $3\text{ }\mu\text{m}$ となるよう塗布し、20秒間でPMT 120°C になる条件で焼き付けて各試験塗膜を作成した。

【0111】得られた各試験塗膜に耐食性及び上層塗膜の密着性の試験を行った。その試験結果を後記表2に示す。試験は下記の試験方法に従って行った。

【0112】耐食性: 試験塗膜の端面部及び裏面部をシールした試験塗板に、JIS Z2371に規定する塩水噴霧試験を240時間まで行い、120時間経過時及び240時間経過時における塗膜部の腐蝕程度を下記基準により評価した。

- a: 白錆の発生が認められない。
- b: 白錆の発生程度が塗膜面積の5%未満。
- c: 白錆の発生程度が塗膜面積の5%以上で10%未

満。

d: 白錆の発生程度が塗膜面積の10%以上で50%未満。

e: 白錆の発生程度が塗膜面積の50%以上。

【0113】上層塗膜の密着性: 試験塗板にアミラック#1000ホワイト(関西ペイント(株)製、熱硬化型アルキド樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布し、 130°C で20分間焼き付けて上層塗膜板-1を得た。また別に、試験塗板にマジクロン#1000ホワイト(関西ペイント(株)製、熱硬化型アクリル樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布し、 150°C で20分間焼き付けて上層塗膜板-2を得た。得られた上層塗膜板-1及び上層塗膜板-2について、塗膜面にナイフにて基地に達する縦溝各1本の傷を垂直目状に入れて1mm角のマスキングテープを作成した。この縦溝目部にセロハン粘着テープを密着させて同時にテープを剥がした際の塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a: 上層塗膜の剥離が全く認められない。
- b: 上層塗膜の剥離が1~2個認められる。
- c: 上層塗膜の剥離が3~10個認められる。
- d: 上層塗膜の剥離が10個以上認められる。

【0114】

【表2】

(12)

特願 2002-275542

22

表2

	下部塗布剤 No.	試験方法(1)		上部塗布剤の密着性	
		耐食性		アセトン	シクロヘキサン
		120時間	240時間		
		a	b	a	a
実験例 1	S1	a	a	a	a
実験例 2	S2	a	b	a	a
実験例 3	S3	a	a	a	a
実験例 4	S4	a	a	a	a
実験例 5	S5	a	b	a	a
実験例 6	S6	a	a	a	a
実験例 7	S7	a	b	a	a
実験例 8	S8	a	a	a	a
実験例 9	S9	a	b	a	a
実験例 10	S10	a	b	a	a
実験例 11	S11	a	a	a	a
比較例 1	H1	c	c	c	c
比較例 2	H2	b	c	c	c
比較例 3	H3	b	c	c	c

【0115】塗布方法(2)

実施例 12~22及び比較例 4~6

板厚 0.4 mm、片面のめっき付重量 120 g/m^2 の溶融亜鉛めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上記下処理剤を乾燥膜厚が $0.3 \mu\text{m}$ となるように塗布し、10 秒間で PMT (鋼板の最高耐温度) が 100°C となる条件にて処理板を作成した。ついで、この処理板上に K P カラー 8000 プライマー (黒色ペイント (株) 製、変性エポキシ系塗料) を乾燥膜厚が $5 \mu\text{m}$ となるように塗布し、2 秒間で PMT が 210°C となる条件で塗布を形成し、ついでこのプライマー被覆上に K P カラー 1580 ホワイト (黒色ペイント (株) 製、ポリエステル樹脂系塗料、白色) を乾燥膜厚が $15 \mu\text{m}$ となるように塗布し、40 秒間で PMT が 215°C となる条件で焼付けて上部塗膜を有する試験塗板を作成した。これらの試験塗板について、上部塗膜の密着性、耐食性及び耐湿性の試験を行った。その試験結果を後記表 3 に示す。各試験は下記の試験方法に従って行った。

【0115】上部塗膜の密着性: 塗膜面にナイフにて溝地に達する縦溝各 1 本の溝を基準目状に入れて 1 mm 角のマスキを 100 個作成した。この基準目部にセロハン粘着テープを密着させて同時にテープを剥がした際の上部塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a: 上部塗膜の剥離が全く認められない、
- b: 上部塗膜の剥離が $1 \sim 2$ 個認められる、
- c: 上部塗膜の剥離が $3 \sim 10$ 個認められる、
- d: 上部塗膜の剥離が 10 個以上認められる。

【0117】耐食性: $70 \times 150 \text{ mm}$ の大きさに切断した、上部塗膜を有する試験塗板の端面部及び裏面をシールした後、試験塗板の上部に 4 T 折り曲げ部 (端面部を外側にし、 0.4 mm 厚のスペーサー 4 枚を使った 180° 皮折り曲げ加工した部分) を設け、試験塗板の下部にクロスカット部を設けた試験板について「SZ 2371」に規定する塩水噴霧試験を 1000 時間行った。

試験後の試験板における、4 T 折り曲げ部での白錆の発生程度、クロスカット部のふくれ部、一般部 (加工、カットのない中央部) のふくれ発生程度を下記基準にて評価した。

【一般部のふくれ発生程度】

- a: ふくれの発生が認められない、
- b: わずかにふくれの発生が認められる、
- c: かなりのふくれの発生が認められる、
- d: 著しいふくれの発生が認められる。

【クロスカット部のふくれ程度】

- a: クロスカットからの片側ふくれ幅が 1 mm 未満、
- b: クロスカットからの片側ふくれ幅が 1 mm 以上 2 mm 未満、
- c: クロスカットからの片側ふくれ幅が 2 mm 以上 5 mm 未満、
- d: クロスカットからの片側ふくれ幅が 5 mm 以上、

【4 T 折り曲げ部での白錆の発生程度】

- a: 白錆の発生が認められない、
- b: 白錆がわずかに発生、
- c: 白錆がかなり発生、
- d: 白錆が著しく発生。

【0118】耐湿性: 上部塗膜を有する試験塗板の端面部及び裏面をシールした試験塗板を、JIS K 5400 9.2.2 に準じて耐湿試験を行った。耐湿試験機ボックス内の湿度が 49% 、相対湿度が $95 \sim 100\%$ の条件で試験時間は 1000 時間とした。試験後の試験塗板の端面のふくれ発生程度を下記基準により評価した。

- a: ふくれの発生が認められない、
- b: わずかにふくれの発生が認められる、
- c: かなりのふくれの発生が認められる、
- d: 著しいふくれの発生が認められる。

【0119】

【表 3】

(13)

特開2002-275642

23

24

表3

試験例	下地処理剤 No	上層塗料 の密着性	耐食性			耐薬性
			一般部	クロスカット部	45度折部	
試験例12	S1	a	a	b	b	a
試験例13	S2	a	a	b	b	a
試験例14	S3	a	a	a	a	a
試験例15	S4	a	a	a	b	a
試験例16	S5	a	a	b	b	a
試験例17	S6	a	a	a	b	a
試験例18	S7	a	a	b	b	a
試験例19	S8	a	a	b	b	a
試験例20	S8	a	a	b	b	a
試験例21	S10	a	a	b	b	a
試験例22	S11	a	a	a	a	a
比較例4	H1	c	a	c	c	b
比較例5	H2	c	a	a	c	b
比較例6	H3	c	a	c	c	b

【0120】試験方法(3)

実施例23～33及び比較例7～9

板厚0.5mm、片面のめっき付着量 $20\text{g}/\text{m}^2$ の電鍍めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上記表1に示す下地処理剤を乾燥膜厚が $0.3\mu\text{m}$ となるように塗布し、15秒間でPMT(鋼板の最高到達温度)が 100°C となる条件で焼き付けた後、マジクロン#1000ホワイト(関西ペイント(株)製、熱硬化型アクリル樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が $3.0\mu\text{m}$ となるように塗布し、 150°C で20分焼成させて各試験塗板を作成した。

【0121】得られた各試験塗板について、耐食性及び塗膜の密着性の試験を行った。その試験結果を後記表4に示す。試験は下記の試験方法に準じて行った。

【0122】塗膜の密着性：塗膜面にナイフにて素地に達する破壊各11本の傷を等間隔状に入れて1mm角のマス目を100個作成した。この基盤内部にセロハン粘着テープを密着させて瞬間にテープを剥がした際の上層塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a：上層塗膜の剥離が全く認められない。
- b：上層塗膜の剥離が1～2個認められる。
- c：上層塗膜の剥離が3～10個認められる。
- d：上層塗膜の剥離が10個以上認められる。

【0123】耐食性：試験塗板の端面部及び裏面部をシールした試験塗板に、JIS 22371に規定する塩水曝露試験を240時間まで行い、一般塗膜部の腐食程度、クロスカット部のフクレの程度を下記基準により評価するとともに、クロスカット部をテープで剥がした後の塗膜剥離率(mm)を記載した。

〔一般部の白錆発生程度〕

- a：白錆の発生が認められない。
- b：白錆の発生程度が塗膜面積の5%未満。
- c：白錆の発生程度が塗膜面積の5%以上で10%未満。
- d：白錆の発生程度が塗膜面積の10%以上で50%未満。
- e：白錆の発生程度が塗膜面積の50%以上。

〔クロスカット部のふくれ幅〕

- a：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm未満。
- b：クロスカットからの片側ふくれ幅が1mm以上で2mm未満。
- c：クロスカットからの片側ふくれ幅が2mm以上で5mm未満。
- d：クロスカットからの片側ふくれ幅が5mm以上。

【0124】

【表4】

(14)

特開 2002-275642

25

25

表4

試験例	下地処理剤 No	塗膜の 密着性	腐食方法(3)			耐食性 試験結果
			一部	全面	全面	
試験例29	S1	a	a	b		2.0mm
試験例24	S2	a	a	b		1.3
試験例25	S3	a	a	a		1.3
試験例26	S4	a	a	a		1.5
試験例27	S5	a	a	b		2.5
試験例28	S6	a	a	a		1.0
試験例29	S7	a	a	b		2.0
試験例30	S8	a	a	b		2.0
試験例31	S9	a	a	b		2.5
試験例32	S10	a	a	b		2.5
試験例33	S11	a	a	a		1.0
比較例7	H1	c	a	c		10.0
比較例8	H2	c	a	c		7.0
比較例9	H3	c	a	c		5.0

【0125】塗膜方法(4)

実施例3.4~4.4及び比較例10~12

厚さ0.27mmの#518アルミニウム板に脱脂洗浄後、その上に上記表1に示す下地処理剤を乾燥膜厚が0.3 μ mとなるように塗布後、15秒間でPMT100℃となる条件で焼付け後、エポコート1009(シャパンエポキシ樹脂系、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量3,500、数平均分子量3,750)80部、ヒタノール4020(日立化成工業社製、フェノール樹脂)20部、リン酸0.4部よりなるクリヤー塗料を乾燥後膜重量が120mg/cm²となるようにロールコーターで塗布後、コンベア搬送式の熱風乾燥炉内を通過させて焼付け試験塗板を得た。焼付け条件は、PMTが240℃、乾燥炉内通過時間が20秒間の条件とした。得られた試験塗板について下記の試験方法に基づいて各種試験を行った。その試験結果を後記表5に示す。

【0126】試験方法

加工性:特殊な折り曲げデューポン衝等試験器を用い、塗膜面が外割になるように下地を2つ折りにした試験塗板の折り曲げ部を別に厚さ0.3mmのアルミニウム板を1枚収めて試験器に設置し、接触面が互に厚さ1kgの鉄の塊を高さ50cmから落下させて折り曲げ部に衝撃を与えた後、折り曲げ先端部に8.5Vの電圧を6秒間通過させた際の、折り曲げ先端部2mm幅の電流値(mA)を測定し、下記基準にて評価した。

◎:電流値が0.5mA未満。

○:電流値が0.5mA以上で1.0mA未満。

△:電流値が1.0mA以上で5.0mA未満。

×:電流値が5.0mA以上。

【0127】加工部耐食性:製薬プレス機を用いて試験塗板の製薬加工を行った試験板を、リン酸2部、クエン酸2部及び食塩2部を脱イオン水100部に溶解した水溶液を充填した試験瓶に巻き締め、製薬加工された試験塗板の塗膜面が内容物に浸漬された状態で50℃の室内で5日間静置した後、缶を切り開き缶蓋の状態を観察し

下記基準にて評価した。

◎:缶蓋に異常は認められない。
○:缶蓋に錆は認められないが、極くわずかに変化が認められる。
△:缶蓋に少し錆が認められる。

×:缶蓋に著しく錆が認められる。

【0128】耐食性(耐フェリジング性):加工部耐食性を評価する場合と同様に試験塗板に製薬加工を行い、この缶蓋を100℃の沸騰水中に10分間浸漬後、塗膜面を下側にした状態でその蓋の開口部を上方に引き上げるように開口し、開口部部からの塗膜の剥離幅を下記基準により評価した。

◎:塗膜の最大剥離幅が0.2mm未満。

○:塗膜の最大剥離幅が0.2mm以上で0.5mm未満。

△:塗膜の最大剥離幅が0.5mm以上で1.0mm未満。

×:塗膜の最大剥離幅が1.0mm以上。

【0129】耐レトルト白化性:試験塗板を水に浸漬し、オートクレーブ中で125℃で30分間処理した塗板の白化状態を下記基準により評価した。

◎:全く白化が認められない。

○:ごくわずかに白化が認められる。

△:少し白化が認められる。

×:著しく白化が認められる。

【0130】衛生性:試験塗板と活性炭処理した水道水とを、試験塗板の塗膜面積1cm²に対して活性炭処理した水道水の量が1ccとなる割合で、密閉ガラス製ボトルに入れ、蓋をしてオートクレーブ中に125℃で30分間処理を行い、処理後の内容物について食品衛生法記載の試験法に準じて、過マンガン酸カリウムの消費量(ppm)に基づき、衛生性を評価した。

◎:消費量が1ppm未満。

○:消費量が1ppm以上3ppm未満。

△:消費量が3ppm以上10ppm未満。

×:消費量が10ppm以上。

(15)

特開2002-275642

27

28

【0131】飛越性: 2枚の試験基板(150×5mm)の塗膜面を被覆膜としてナイロンフィルムを挟み込み、これを200℃で80秒間加熱し、その後200℃で30秒間加熱してナイロンを被覆膜に融着させたものを試験片とした。次に、この試験片のT型断面強度を引張り試験機(島津オートグラフAGS-500A)を使用して引張り速度200mm/分、温度20℃の条件で*

*測定した。5回の平均値を下記基準により評価した。

○: 3kg/5mm以上、

○: 2kg/5mm以上で3kg/5mm未満、

△: 1kg/5mm以上で2kg/5mm未満、

×: 1kg/5mm未満。

【0132】

【表5】

		試験方法(4)						
		下地処理剤 No	加工性	加工後 耐食性	耐腐蝕 性	耐熱白 化性	耐水性	耐油性
実施例34	S1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例35	S2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例36	S3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例37	S4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例38	S5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例39	S6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例40	S7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例41	S8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例42	S9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例43	S10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例44	S11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例10	H1	◎	◎	◎	△	◎	◎	×
比較例11	H2	△	△	△	△	◎	◎	△
比較例12	H3	◎	△	△	△	◎	◎	△

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

付コード(参考)

C 0 9 D

5/08

C 0 9 D

5/08

185/00

185/00

201/00

201/00

C 2 3 C

22/36

C 2 3 C

22/36

28/00

28/00

C

(72)発明者 磯崎 理

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ベイント株式会社内

(16) 1

特開 2002-276642

Ｆターム(参考) 4D075 AE03 AE27 CA04 CA09 CA13
CA33 CA36 CA06 DB02 DB05
DB07 DC01 DC10 DC11 DC18
DC42 EA06 EB07 EB13 EB19
EB20 EB22 EK32 EK33 EK38
EB39 EB51 EB58 EC01 EC08
EC15 EC54
4F100 AA04B AA05B AA21B AB01A
AB08B AK01B AK01C AK01D
AK03B AK21B AK25B AK33B
AK51B AK53B AL03B BA04
BA07 BA1CA BA10B EC00C
CC00D CB07 CB32 CB48
JB02 JB07 JB09B JC00
JD03 JD04 JJC3 JJC6 JLD1
4J038 BA042 BA082 CB002 CB322
CC002 DA032 DB002 DF012
DG002 DH002 DMO21 CA03
CA06 CA09 CA13 CA14 HA156
HA216 HA406 HA08 HA10
HA12 HA03 PA14 PB08 PC02
4KD26 AA02 AA11 AA22 BA01 BA03
BA08 BB02 BB08 CA13 CA18
CA26 CA28 CA35 CA34 CA35
CA36 CA38 BA02
4KD44 AA02 AB02 HA11 BA12 BB03
BB04 BC02 CA11 CA15 CA18
CA53

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275642

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl. C23C 22/07
B05D 1/36
B05D 7/14
B32B 15/08
C09D 5/00
C09D 5/08
C09D185/00
C09D201/00
C23C 22/36
C23C 28/00

(21)Application number : 2001-074919

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.2001

(72)Inventor : YAMAMOTO MASATO
HARUTA YASUHIKO
AKUI JUN
ISOZAKI OSAMU

(54) COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a coated steel sheet which is subjected to rust preventive treatment with a chrome-free substrate treating agent to take place of chromic acid treatment and phosphate treatment and has excellent corrosion resistance.

SOLUTION: This coated steel sheet having the excellent corrosion resistance is obtained by forming a film consisting of the substrate treating agent containing (A) an aqueous liquid containing at least one kind of a titanium compound selected from a hydrolyzable titanium compound, a low condensate of the hydrolyzable titanium compound, titanium hydroxide and a low condensate of the titanium hydroxide (B) at least one kind of a compound selected from a phosphoric acid-base compound, metal hydrofluoric acid and a metallic hydrofluoride and (C) an aqueous organic high-molecular compound stable at a pH ≤ 7 on the surface of a substrate metallic material and forming a finish coating film through or without through a primer coating film on the surface treated film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

TYPES *

and 18(1) are not responsible for any use caused by the use of this translation

in document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original itself.
es shows the word which can not be translated.
the drawings, any words are not translated

AILED DESCRIPTION

ailed Description of the Invention:

- 1) d of the Invention] It is related with the paint steel plate excellent in corrosion resistance in hardened chromate treatment and rustproofing by the surface treatment agent of the zinc free-mercuric which reduces phosphatization processing.

ruption of the Prior Art] Conventionally, as surface treatment to metal bases, such as cold rolled steel, a zinc system plating steel plate, and an aluminum steel plate, although metal treatment and phosphoric acid zinc processing are generally performed, the toxicity of metal has been a problem. Chromate treatment has remaining great costs. A problem by the use of the phosphoric acid zinc processing is that it is necessary to remove the treatment agent of the phosphoric acid from a chemical corrosion coat, etc. in the problem of the use of the phosphoric acid zinc processing, and it is necessary to remove the treatment agent by further measures, many public authorities, especially, do not allow the use of phosphoric acid by making JASO (International Agency for Research on Cancer Review) into the start. They are very harmful matter.

3) Moreover, in phosphoric acid zinc processing in order to perform zinc processing by the zinc acid, while there is usually a problem of dropping after phosphoric acid zinc processing, is a problem of waste water treatment, such as a reaction accelerator in a phosphoric acid processing agent and a metal ion, and the sludge treatment by the addition of the metal ion is a processed metal

4) After processing in the water solution containing (1) zinc aluminum phosphate as a zinc chromate treatment or phosphoric acid zinc processing, the act which the approach is to JP-A-711231A) of processing in the water solution containing the surface treatment agent (referring to JP-53-28837B) heated at the temperature of 350 degrees C and 180 ~ (2) acid acid was proposed, and combined the act or these by (3) sodium hydroxide, sodium to the indazole aromatic carboxylic acid, a surfactant, etc. is performed.

5) However, the approach of (1) does not have the enough adhesion of a coating, when a coating on this, and the approach of (2) is inferior in corrosion resistance, and each of a coating of (3) has the problem that the corrosion resistance at the time of being exposed to ambient atmosphere of heat and high humidity is inferior.

6) Moreover, as a zinc system steel plate which has the coat of the thin film of thickness 1 μm or more, or less, the rust-proofing steel plate which used the zinc system plating agent as the base material, formed the do metal coat in this, and formed the organic bound silicate coat as the maximum upper layer on this further is known by JP-56-224714A, JP-60-707405A, and JP-60-707406A, and this does not have the high performance excellent in stability after corrosion resistance in them. However, since this rust-proofing steel plate had a coat, it had the problem of the appearance defect side by do not use an amine with a silicate. However, the steel plate which this rust-proofing steel plate to a clo

7) Moreover, the phosphoric acid zinc processing which did not participate in cost for passivation is to precipitate as a sludge, and phosphatization processing needs to process this sludge as

industrial waste, and has problems, such as an environmental cure and spontaneous processing cost.

[0008] The purpose of this invention is offering the paint steel plate excellent in corrosion resistance which performed chromate treatment and rustproofing by the surface treatment agent of the chromium free-mercuric which replaces phosphatization processing.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention persons come to complete a heater and this means for the paint steel plate which comes to use the surface treatment agent which comes to blend at least one out of compounds chosen from the aqueous liquid which contains specific element as a rust-preventer for metals, a phosphoric acid system compound, methylenedioxyphenol, and a metal hydroxide acid salt, and an aqueous organic high molecular compound being what, and a metal hydroxide acid salt.

[0010] According to this invention, this way. On the front face of a substrate metallic material, a hydroxyphenyl titanium compound. The aqueous liquid containing the titanium which is at least one out of titanium compounds and hydrogen peroxide solution which are chosen from a hydroxyphenyl titanium compound, low molecular weight titanium compound, and a hydroxyphenyl titanium compound are made to react, and is obtained (B) At least one out of compounds chosen from a phosphoric acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrochloric acid salt. And the paint steel plate excellent in the corrosion resistance in which the coat by the surface treatment agent characterized by containing a stable aqueous organic high molecular compound by seven or less (C) PH is formed in, and a finishing paint film is formed, without mixing through) an under coat paint film on this surface treatment coat is offered.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The paint steel plate of this invention has the description in the front face of a substrate metallic material at the place which forms the surface treatment coat by the specific surface treatment agent instead of chromate treatment or phosphite processing and can obtain the paint steel plate excellent in corrosion resistance by forming a finishing paint film, without mixing through) an under coat paint film on this surface treatment coat.

[0012] First, the above-mentioned surface treatment agent is explained.

[0013] The surface treatment agent used for surface treatment agent this invention contains at least one out of compounds (B) and the aqueous organic high molecular compound (C) which are chosen from the aqueous liquid (A) containing titanium, a phosphoric acid system compound, metal hydrofluoric acid, and a metal hydrochloric acid salt.

[0014] The aqueous liquid (A) containing the titanium used by the aqueous liquid (A) surface treatment agent containing titanium is the aqueous liquid containing the titanium which at least one out of titanium compounds and hydrogen peroxide solution which are chosen from a hydroxyphenyl titanium compound, low molecular weight titanium compound, and a hydroxyphenyl titanium compound are made to react, and is obtained. As this aqueous liquid, if it describes above, a well-known thing, can be successfully used without a limit from the form, especially, it is stable.

[0015] The above-mentioned hydroxyphenyl titanium compound is a titanium compound which has the hydroxyphenyl titanium compound coupled directly with titanium, and generates hydroxylation titanium by reacting with the moisture of water, a steam, etc. Moreover, in a hydrolysis nature titanium compound, whether all the radicals combined with titanium are hydrolysis nature molecules or it is the hydroxyl group with which the one section was hydrolyzed, neither is available.

[0016] Although it will not be restricted especially if hydroxylation titanium is generated by above-mentioned reacting with moisture like as a hydroxylation nature molecule, the radicals (for example, halogen atoms (chlorine, etc.), a hydroxyphenyl titanium compound, etc.) which form a low-grade alkyl group, titanium, and a salt are mentioned, for example.

[0017] Especially as a hydroxyphenyl titanium compound which contains a low-grade alkyl group as a hydroxyphenyl nature molecule, the tetra-alkoxy titanium of a general formula (OR)₄ Ti (A) (the radicals of a formula and R are the same -- or it differs and the alkyl groups of carbon number 1-5 is shown) is desirable. As an alkyl group of carbon radicals 1-5, a methyl group, an

cohesion of a point steel plate that there is, especially, no bond to the application which is using point steel bolts conveniently and not to connect plates of the inner and top coat, thereby the configuration of the application and a concrete aspect etc. For example, when a spray, an electric-discharge, etc. are suitable in painting to what was fabricated, and painting to an object, such as a precast point steel plates, the coating, certain flow coating, etc. are used.

et of the invention; it is thought that this invention produces the following effectiveness having the above-mentioned configuration.

The surface treatment agent which has the above-mentioned configuration in this embodiment is, for example, by painting and heating to metal bases, such as a steel plate, and forming a surface treatment coat. The phosphoric acid system compound which is the (B) component in constitutes a surface treatment agent, metal hydrofluoric acid, a metal hydrofluoric acid, etc. act as a metal etching agent, and on the other hand, with the anionically soluble (A) and (C) components, the surface treatment agent is soluble in water. The surface treatment agent is applied to a steel plate, and the surface treatment agent is dried to form a surface treatment coat. The surface treatment agent is applied to a steel plate, and the surface treatment agent is dried to form a surface treatment coat.

7]. Hereafter, an example and the example of a comparison are given and the invention is described in more concrete. Therefore, the "weight section" and "% of the weight" are meant in the following examples. This invention is not restricted to the following examples.

Example 1
Ammonia (1.3) was prepared at the bottom of the solution which was 5% of 60% aqueous liquid (1) titanium tetrahydride of titanium system solution of 20 cc with distilled water, and hydrogenation titanium was added. With distilled water, ion cc 5% solutions of hydrogen peroxide solution was added. They were stirred after washing, and the system capacity liquid (A) of 2% of solid content with the viscosity containing titanium was transparent was obtained.

[illegible]

[2] In the examples of manufacture of titanium system aquosity (A2), hydrogen peroxide solution was dipped over 1 hour at 50 degrees C of ~~water~~ 3 hours, and titanium system aquosity liquid (A3) of 25 vol. % content was obtained.

³] The example of manufacture 8 titanium system water solution (A7) was heat-treated at 60°C for 6 hours, and titanium system aqueous liquid (A6) of 2% of solid content with solvent white yellow was obtained.

[illegible][illegible]

DOI: 10.1002/anie.201100000

15 0002--276822 A F05T411 EN DESCRIBING

the monomer of acrylic resin, 99.99%, the comonomer, and the dropping funnel put in the thermometer alcohol 180 section and the temperature after a nitrogen purge and as a flask is disconnected to 85 degrees Celsius. The ethyl acetate 140 section, the methyl methacrylate 140 section, and the nitrogen 140 section, about 2 hours is required and dropped with the catalyst which consists of the first and second 15 sections. About 2 hours is required and dropped with the comonomer mixture, which consists of the 4-vinyl butyric methoxy benzoate 15 section, the 2-hydroxyethyl acrylate 20

and colorless resin solution of the acid number 57.1 (about 1% of solid content for conversion about 100°C). The dimethylamino ethanol 108 section was mixed to this resin solution 503 section, and the acrylic resin water dispersion (G1) of 30% of solid content was introduced by fully stirring after adding water.

[0106] After adding Epicat 1000 resin (epoxy resin by shell chemistry company, molecular weight 3750) 380g (0.5 mole), and 1,000g of mixed solvents of methyl isobutyl ketone / xylene (1 / 1 weight ratio) to the reactor equipped with the example of manufacture manufacturers 9

stirring equipment of an amine modified epoxy resin, a reflux condenser, a thermometer, and a liquid dropping equipment was carried out and it dissolved in it at homogeneous. It proceeded to 70 degrees C after that and for 30 minutes was required and di-n-propyl amine 70g isolated progressively to liquid dropping equipment was dropped in the meantime, reaction temperature was held at 70 degrees C. The nonmodified epoxy resin of apparent content

Healthcare for millions of people

[illegible][illegible]

[0103] Origin of the creation method-of-application (1) examples 1~11 of a least error card and the example 1 of a comparison - 3 board thickness and the surface treatment agent which shows the electrolytic zinc-coated carbon steel sheet of plating coating weight 20 g/m² of one

